

CLIPPEDIMAGE= JP02001152092A

PAT-NO: JP02001152092A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001152092 A

TITLE: PRIMER COMPOSITION FOR JOINTING TO TWO-COMPONENT TYPE
SILICONE SEALING
MATERIAL

PUBN-DATE: June 5, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KATSUTA, YOSHINOBU	N/A
YOKOYAMA, KAZUHIRO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONISHI CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11336835

APPL-DATE: November 26, 1999

INT-CL (IPC): C09D183/04;C09D005/00 ;C09J005/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a primer composition that shows sufficient adhesion, when the PIB sealing material is jointed to the two-component type silicone sealing material that was applied before a long period of time, and can give good adhesion in the case of the PIB sealing material to the base material, for example, anodically oxidized aluminum or the like.

SOLUTION: The objective primer composition for jointing to the two- component type silicone sealing material comprises the primer basic components that is composed of a paraffin plasticizer solution including a silicone polymer that bears alkoxy silyl groups on the molecular chain ends and bears the alkylene structure as the main chain structure, an organic solvent, an organic titanic acid ester, a tin hardening catalyst and an aminosilane coupling agent, and

additionally a ketimine silane coupling agent.

COPYRIGHT: (C)2001.JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-152092

(P2001-152092A)

(43)公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51)Int.Cl'
C 0 9 D 183/04
5/00
C 0 9 J 5/02

識別記号

F I
C 0 9 D 183/04
5/00
C 0 9 J 5/02

テーマコード(参考)
4 J 0 3 8
D 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁)

(21)出願番号

特願平11-336835

(22)出願日

平成11年11月26日 (1999.11.26)

(71)出願人 000105648

コニシ株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

(72)発明者 勝田 義信

大阪市鶴見区鶴見4丁目7番9号 コニシ
株式会社大阪研究所内

(72)発明者 横山 和祥

大阪市鶴見区鶴見4丁目7番9号 コニシ
株式会社大阪研究所内

(74)代理人 100101085

弁理士 横井 健至

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 2成分形シリコーン系シーリング材への打離ぎ用プライマー組成物

(57)【要約】

【課題】 施工後長期間経過した2成分系シリコーン系
シーリング材に対してP I B系シーリング材を打離ぐ際に
十分な接着性を示し、さらにアルマイトなどの基材へ
のP I B系シーリング材にも良好な接着性を付与するア
ライマー組成物を提供する。

【解決手段】 分子末端にアルコキシリル基を有し主
鎖構造がアルキレン構造であるシリコーン系ポリマーを
含むバラフィン系可塑剤溶液と、有機溶剤、有機チタン
酸エステル、スズ系硬化触媒およびアミノ系シランカッ
プリング剤からなるプライマー基本成分に、ケチミン系
シランカップリング剤を添加した2成分形シリコーン系
シーリング材への打離ぎ用プライマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコーン系ポリマーを含有するプライマー基本成分に、ケチミン系シランカップリング剤を添加してなることを特徴とする2成分形シリコーン系シーリング材への打継ぎ用プライマー組成物。

【請求項2】プライマー基本成分は、分子末端にアルコキシシリル基を有し主鎖構造がアルキレン構造であるシリコーン系ポリマーを含むバラフィン系可塑剤溶液と、有機溶剤、有機チタン酸エステル、スズ系硬化触媒およびアミノ系シランカップリング剤からなることを特徴とする請求項1記載の2成分形シリコーン系シーリング材への打継ぎ用プライマー組成物。

【請求項3】シリコーン系ポリマーは、アルコキシシリル基がメチルジメトキシシリル基で、主鎖構造のアルキレン構造がポリイソブチレンであることを特徴とする請求項2記載の2成分形シリコーン系シーリング材への打継ぎ用プライマー組成物。

【請求項4】ケチミン系シランカップリング剤は、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(メチルジメトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(メチルジエトキシシリル)-1-プロパンアミンのいずれかであることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の2成分形シリコーン系シーリング材への打継ぎ用プライマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、先打ちの2成分形シリコーン系シーリング材にポリイソブチレン（以下、「P I B」と表記する。）系シーリング材を後打ち施工する際に使用する2成分形シリコーン系シーリング材への打継ぎ用プライマー組成物、あるいは、P I B系シーリング材を金属、セラミックス、セメント、モルタルなどの無機材料やプラスチックなどの有機材料からなる各種の基材に充填して良好な接着性を付与するプライマー組成物に関する。

【0002】

【従来技術】建築物や車両などの内外装の目地部や窓枠周りなどの密閉のために使用されるシーリング材には、シリコーン系、変成シリコーン系、ポリサルファイド系やウレタン系などの各種のものがあり、これらは適用される基材の種類や目地の種類により選択して使用されている。とりわけシリコーン系シーリング材は、表面耐候性、耐久性などに優れるが、目地周辺へのシリコーンオイル成分のしみ出しによる汚染の問題がある。これらの問題を解消するものとして、近年、主鎖構造がイソブチレンであるシリコーン系ポリマーからなるシーリング

材、すなわちP I B系シーリング材が耐熱性、耐候性、耐水性、塗装性に優れたものとして開発されてきている。このP I B系シーリング材は、上記の従来のシリコーン系シーリング材の目地周辺へのシリコーンオイル成分のしみ出しによる汚染の欠点がなく、表面耐候性や耐久性にも優れるので、性能的に従来のシリコーン系シーリング材に置き代わるものである。

【0003】一方、現場においては施工後長期間経過して劣化の進んだシーリング材は、シーリング材としての10性能が今後維持できないと判断された場合などに、古いシーリング材が取り除かれ、新たにシーリング材が施工される。このようなシーリング材の打ち替えにおいては、古いシーリング材は、完全に取り除かれることはないので、新たに施工されるシーリング材は古いシーリング材に良好に接着する必要がある。

【0004】上記のような打ち替えにおいて、上述した従来のシリコーン系シーリング材に置き代わるP I B系シーリング材においても同様に、先に施工されている2成分形シリコーン系シーリング材に確実にしっかりと接着できる必要がある。この打ち替えにおいて先打ちされたシーリング材にしっかりと接着性を付与するのに重要なのがプライマーである。

【0005】しかし、これまでシーリング材業界では、2成分形シリコーン系シーリング材に良好な接着性を示すプライマーはなく、P I B系シーリング材が2成分形シリコーン系シーリング材に良好な接着性を示すようなプライマーの開発が要求されていた。

【0006】ところで、このような現状において、シリコーン系シーリング材への打継ぎ用プライマーとしては

30特開平11-209701号および特開平11-209702号に開示のものがある。これらは低分子量のP I Bポリマー、シランカップリング剤、有機チタン酸エステル類、スズ触媒からなるプライマーであって、特に特開平11-209701号は有機チタン酸エステル類を含有することを基本成分とするものであり、特開平11-209702号はイソシアネート基含有シランカップリング剤またはアミノ基含有シランカップリング剤でシランカップリング剤を含有することを基本成分とするものである。いずれにしてもシランカップリング剤として

40はイソシアネート基含有シランカップリング剤およびアミノ基含有シランカップリング剤とするプライマーである。そして、これらのプライマーは、先打ちのシリコーン系シーリング材に後打ちでP I B系シーリング材を打継ぐ際に良好な接着性を示すものと上記公報に記載されている。しかしながら、これらのプライマーは施工後にはそれほど長期間経過していない先打ちのシリコーン系シーリング材に後打ちのP I B系シーリング材を打継ぐ場合には良好な接着性を示すが、施工後に長期間経過した先打ちのシリコーン系シーリング材に対して後打ちでP I B系シーリング材を打継ぐ場合においては、接着性は

劣り十分ではなく問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、上記の問題を解決するプライマーを提供することである。すなわち、施工後に長期間経過した2成分系シリコーン系シーリング材（先打ち）に対してPIB系シーリング材（後打ち）を打継ぐ際に十分な接着性を示し、さらに無機材料などの例えはアルマイトなどの基材へのPIB系シーリング材を施工する際にも極めて良好な接着性を付与するプライマー組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、PIB系シーリング材への接着性を良好とするプライマー組成物の材料について種々検討し、特に種々のシランカップリング剤について検討してきたところ、ケチミン系シランカップリング剤が極めて優れていることを知見し本発明の手段を見出したものである。

【0009】すなわち、本発明の上記の課題を解決するための手段は、請求項1の発明では、シリコーン系ポリマーを含有するプライマー基本成分に、ケチミン系シランカップリング剤を添加してなることを特徴とする2成分形シリコーン系シーリング材への打継ぎ用プライマー組成物である。

【0010】請求項2の発明では、プライマー基本成分は、分子末端にアルコキシシリル基を有し主鎖構造がアルキレン構造であるシリコーン系ポリマーを含むバラフィン系可塑剤溶液と、有機溶剤、有機チタン酸エステル、スズ系硬化触媒およびアミノ系シランカップリング剤からなることを特徴とする請求項1の手段における2成分形シリコーン系シーリング材への打継ぎ用プライマー組成物である。

【0011】本発明のプライマー基本成分は、上記シリコーンポリマーに、トルエン、キシレン、ヘキサン等の有機溶剤、テトラノルマルブチルチタナート、テトラライソブリルチタナート等の有機チタン酸エステル、ジブチル銅ビスアセチルアセトナート等のシラノール触媒活性の高いスズ系硬化触媒およびN- β （アミノエチル） γ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロビルトリメトキシシラン等のアミノ系シランカップリング剤を配合したものである。このプライマー基本成分は、シリコーン系ポリマー100重量部に対し、有機溶剤100～5000重量部、有機チタン酸エステル0.1～100重量部、スズ系硬化触媒0.1～100重量部、アミノ系シランカップリング剤0.1～100重量部が好ましい。

【0012】請求項3の発明では、シリコーン系ポリマーは、アルコキシシリル基がメチルジメトキシシリル基であり、主鎖構造のアルキレン構造がポリイソブチレン

であることを特徴とする請求項2の手段における2成分形シリコーン系シーリング材への打継ぎ用プライマー組成物である。

【0013】すなわち、本発明の分子末端にアルコキシシリル基を有し主鎖構造がアルキレン構造であるシリコーン系ポリマーとは、トリアルコキシシリル基、アルキルジアルコキシシリル基、ジアルキルアルコキシシリル基の1種以上を分子末端に有し、主鎖構造がエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンのようなアルキレン構造を持つ数平均分子量が1000～30000のポリマーである。このうちアルコキシシリル基がメチルジメトキシシリル基で、主鎖構造のアルキレン構造がポリイソブチレンであり、数平均分子量が5000～20000であるポリマーが本発明のものとして特に好ましい。

【0014】請求項4の発明では、ケチミン系シランカップリング剤は名称が、N-（1,3-ジメチルブチリデン）-3-（トリメトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（1,3-ジメチルブチリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（1,3-ジメチルブチリデン）-3-（メチルジメトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（1,3-ジメチルブチリデン）-3-（メチルジエトキシシリル）-1-プロパンアミンのいずれかであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項の手段における2成分形シリコーン系シーリング材への打継ぎ用プライマー組成物である。

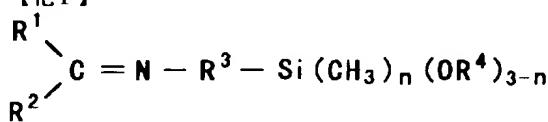
【0015】この打継ぎ用プライマー組成物は、アルコキシシリル基がメチルジメトキシシリル基であり、主鎖構造のアルキレン構造がポリイソブチレンであるシリコーン系ポリマー100重量部に対し、ケチミン系シランカップリング剤1～5000重量部を含有することを特徴とするプライマー組成物である。この範囲の配合を行ったとき本発明の効果は優れる。

【0016】すなわち、ケチミン系シランカップリング剤が1重量部未満のときは、2成分形シリコーン系シーリング材への接着性の向上が少なく、5000重量部を超える場合は、アルマイトのような一般的被着体に対する接着性が低下することがある。このうち、特に好ましくは10～1000重量部が本発明の効果が最も発揮される。

【0017】本発明におけるケチミン系シランカップリング剤とは、化1に示すような構造をもつ化合物であり、R¹、R²は、それぞれ独立に1価の直鎖あるいは分岐した炭素数1～20のアルキル基、アルケン基、芳香族系炭化水素基等の炭化水素基、R³は2価の直鎖の炭素数1～10の炭化水素基である。またR⁴は、メチル基、エチル基のような炭素数1～4の低級アルキル基で、nは0または1である。

【0018】

【化1】

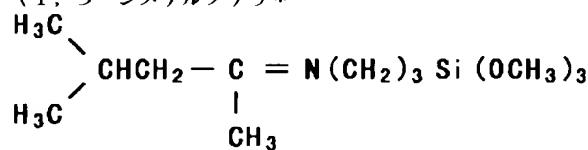


【0019】また、アルマイトのような一般的被着体に対して使用するときあるいは施工後5年程度経過した先打ちシリコーン系シーリング材に対して使用するとき、これらとPIB系シーリング材との接着性が優れるものは、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)*

*デン)-3-(メチルジメトキシシリル)1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(メチルジエトキシシリル)-1-プロパンアミンであり、さらに、施工後10年程度経過した先打ちシリコーン系シーリング材に対して使用するとき、これとPIB系シーリング材との接着性が優れるものは、化2に示すN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、化3に示すN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンである。

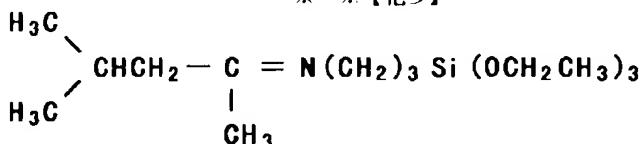
【0020】

【化2】



【0021】

※※【化3】



【0022】ところで、ケチミン化合物を配合した系からなる材料としては、シラン化合物およびケチミン化合物を含有するシーリング材や、变成シリコーン樹脂を配合したエポキシ樹脂などの接着剤などが知られている。一方、シラン系アライマーとして各種シラン系化合物を配合した系の材料は種々あるが、これらはシリコーンゴムと各種被着体や塗料との接着性あるいは密着性向上に関するものが殆どで、シーリング材に関するものとして、シリコーン系シーリング材への打撓用アライマーに関するものはこれまでにはなかった。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の2成分形シリコーン系シーリング材への打撓用アライマー組成物の実施の形態を述べるに当たって、ベストモードとなる製造方法で説明をする。アライマー基本成分のシリコーン系ポリマーとは、シリル化ポリアルキレン系ポリマーで分子末端にアルコキシシリル基を有し主鎖構造がアルキレン構造であるシリコーン系ポリマーである。そしてアルコキシシリル基はメチルジメトキシシリル基であって主鎖構造がポリイソブチレンであって、数平均分子量が5000～20000(以下、このポリマーを「PIBポリマー」という。)である。そしてこのものは市販されているのでこれを用いて説明する。この市販品は、取り扱いやすい液状にするため、プロセスオイルと呼ばれるバラフィン系可塑剤を希釈剤として10～40重量%含有している。このPIBポリマー100重量部を窒素気流装置、★50

★搅拌機、減圧脱水装置および加熱装置を備えたシーラント製造装置に仕込む。この装置はウレタン系シーリング材または変性シリコーン系シーリング材を製造する装置でよい。この装置に上記のプロセスオイルで希釈したPIBポリマーを仕込み、搅拌しながら有機溶剤のn-ヘキサン、有機チタン酸エステル、スズ系硬化触媒、アミノ系シランカップリング剤などを順次仕込んで基本成分とし、さらにこの基本成分にケチミン系シランカップリング剤を添加して、均質混合を行ってアライマー組成物とする。

【0024】

【実施例】表1に示す実施例において、数平均分子量(以下、「Mn」と表記する。)5000の分子末端がメチルジメトキシシリル基で主鎖がポリイソブチレンであるシリコーン系ポリマー100重量部を含むバラフィン系可塑剤溶液(商品名エビオーンEP103S:鐘淵化学工業社製)130重量部、溶剤としてn-ヘキサン500重量部、有機チタン酸エステルとしてテトラ-n-ブチルチタナート(和光純薬工業社製)25重量部、スズ系硬化触媒としてジブチル錫ビスアセチルアセトナート(商品名ネオスタンU-220:日東化成社製)、アミノ系シランカップリング剤(商品名KBM573:信越化学工業社製)を加え、これを基本成分とし、さらにこの基本成分にケチミン系シランカップリング剤(商品名S340:チッソ社製)を10重量部、50重量部、100重量部の3種を別途にそれぞれ添加し、それぞれ

同順に実施例1、実施例2、実施例3の3種のプライマー組成物を得た。

【0025】比較例として、上記実施例のプライマー組成物の作製において、ケチミン系シランカップリング剤を添加することなく、基本成分のみで実施例と同じ方法でプライマー組成物を得た。

(シーリング材の基剤、硬化剤の作製)

【0026】一方、以下の方によりポリイソブチレン系シーリング材の主剤と硬化剤を作製し、このシーリング材を用いて引張接着性試験を行なった。

【0027】主剤の作製は、市販のシール混合機である加熱、攪拌、減圧、窒素気流装置を備えたらL-プラネタリーミキサー（商品名プラネタリーミキサーPLM5：井上製作所製）に、数平均分子量のMn：20000の分子末端がメチルジメトキシシリル基で主鎖がポリイソブチレンであるシリコーン系ポリマー100重量部を含むバラフィン系プロセスオイル（商品名ダイアナプロセスオイルPS-32：出光興産社製）50重量部、コロイド炭酸カルシウム（商品名KR-6：丸尾カルシウム社製）145重量部、エポキシ樹脂（商品名エピコート828：油化シェルエポキシ社製）5重量部、グリセリン7重量部、平均粒子径40μmのガラスバルーン（商品名フジバルーンH-35：富士シリシア社製）10重量部、紫外線硬化樹脂（商品名アロニックスM-30

9：東亜合成社製）3重量部、紫外線吸収剤（商品名チ*

* メビン327：日本チバガイギー社製）1重量部、光安定剤（商品名サノールLS770：三共社製）1重量部、酸化防止剤（商品名イルガノックス1010：日本チバガイギー社製）1重量部を加え、これを粗練り工程として50Torrの減圧下で室温にて攪拌を30分間行なった。その後、バラフィン系プロセスオイル（商品名ダイアナプロセスオイルPS-32：出光興産社製）20重量部を加え、50Torrの条件で攪拌を60分間行い、2成分形シーリング材の主剤とした。なお、本発明ではさらに炭素数10～20の高級脂肪酸として飽和酸であるステアリン酸を混合しても良く、主剤の製造時に混合することができる。またさらに本発明では、多価アルコールを配合することもでき、多価アルコールは施工時の作業適性を良くする。

【0028】硬化剤の作製は、オクチル酸スズ（商品名ネオスタンU-28：日東化成社製）15重量部、ラウリルアミン（和光純薬工業社製）4重量部、バラフィン系プロセスオイル（商品名ダイアナプロセスオイルPS-32：出光興産社製）90重量部、重質炭酸カルシウム（商品名ソフトン3200：白石カルシウム社製）90重量部を添加、十分に混合し、2成分形シーリング材の硬化剤とした。

【0029】

【表1】

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3
プライマーの組成（重量部）				
PIBポリマー（可塑剤30部含む）	130	130	130	130
有機溶剤	500	500	500	500
有機チタン酸エステル	25	25	25	25
スズ系硬化触媒	1	1	1	1
アミノ系シランカップリング剤	25	25	25	25
ケチミン系シランカップリング剤	—	10	50	100
接着性試験				
アルマイトアルミ	△	◎	◎	◎
先打ちシリコーン系シーリング材(A)	×	○	○	○
先打ちシリコーン系シーリング材(B)	×	○	○	○

【0030】（接着性試験方法）接着性試験は以下の方法により評価した。即ち、試験体は、アルマイト処理されたアルミ（50×50×3mm）の表面をトルエンで洗浄し、表1のそれぞれのプライマーを1試験体に1回塗布した。また、先打ちシリコーン系シーリング材

(A)と(B)は、実際に建築物で施工されたシリコーン系シーリング材で、(A)は施工後6年間経過したシリコーン系シーリング材（商品名SE-792：東レ・ダウコーニング社製）、(B)は施工後13年間経過したシリコーン系シーリング材（商品名トスシール361：GE・東芝シリコーン社製）である。この2種類のシリコーン系シーリング材（50×10×10mm）それぞれをカッターナイフで2つに切断し半分の厚み（5※50

※0×10×5mm）にして、その切断面を試験面とした。その面をトルエンで洗浄し、表1のそれぞれのプライマーを1試験体に1回塗布した。23℃で1時間放置したプライマー塗布面に、上記で作製したPIB系シリコーン系シーリング材の主剤と硬化剤とを重量比で10対1の割合で混合したものを約10mmの厚さにシールし、硬化させた。養生条件は20℃×3日である。養生後、試験体の接着面の一端にカッターナイフで切り込みを入れ、PIB系シリコーン系シーリング材とアルマイト処理されたアルミおよびシリコーン系シリコーン材が接着されているかどうか手ではく離し、各被着体に対する接着性を評価した。評価は◎、○、△、×の4段階とした。

【0031】◎、○は接着性は良好で実用上十分の範囲

であり、◎は手はく離によって全面的に凝集破壊となり、○も手はく離によってほとんどの部分で凝集破壊となることを示す。一方、△、×は接着性は悪く実用上不十分の範囲で、△はほとんどの部分で界面破壊となり、×も全面的に界面破壊となることを示す。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のケチミン

系シランカップリング剤を配合したプライマー組成物は、アルマイトのような一般的被着体に対して使用するときあるいは施工現場で長期間経過した先打ちシリコン系シーリング材に対して使用するとき、これらとP1B系シーリング材との著しい接着性向上を付与して従来にない優れた効果を奏するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 C1.001 JC35 JC38 JC39
KA06 MA07 NA03 NA04 NA14
PB05 PB12 PC02 PC03 PC04
PC08
4J040 DJ031 HB02 HD36 HD41
HD42 KA23 LA06 LA07 LA08
MA02 MA05 MA06 MA10 NA12